



KUANGSHIXUE JICHU

矿石学基础 (第2版)

● 周乐光 主编

冶金工业出版社

第 1 版 前 言

在分析总结国内外教学实践和相邻技术科学近数十年成就的基础上,选矿专业原开设的四门地质类课程,经归并、拓宽、深化后改设为“矿石学基础”和“工艺矿物学”。本书即是根据“矿石学基础”课程要求编写的教学用书。总课时 70~80 学时。

教材由“矿物总论”、“矿物各论”和“矿石”三部分组成。就矿石中矿物的元素组成、晶体结构、几何对称、物理性质、组合方式、产出环境、金属分布和综合利用等进行了系统、全面阐述。

教材针对选矿专业教学和工业生产的实际需要,加强了对矿物和矿物共生组合规律的论述,舍弃了与选矿无关或关系不大的一般性地质知识和内容,突出了识别矿物基本技能的训练,加强了矿物各种宏观表象的理论机理分析。

本书由东北工学院周乐光任主编,编写分工如下:

第 1、2、3 章由南方冶金学院张苏云编写;第 4、6、7、8 章及第 10 章中硅酸盐部分由唐山工程技术学院陈兰英编写;第 5 章由西安冶金建筑学院周国华编写;第 9、11 章及第 10 章的硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硫酸盐、碳酸盐和第 17 章由鞍山钢铁学院欧阳莉编写;第 12、13、14、15、16 章由昆明工学院胡泽宁编写。

初稿完成后,由东北工学院组织召开了审稿会。修改后的文稿经周乐光统一编纂后定稿。

由于“矿石学基础”内容涉及的面较宽,在材料取舍,课时分量安排,以及与其他教材的衔接上定有处置不当的地方,衷心希望使用本教材的同志提出宝贵意见,以便日后改正。

编 者

1988 年 9 月

第 2 版 前 言

1990 年版的《矿石学基础》一书,由于是供金属选矿专业选用的教材,因而在“矿物各论”和“矿石”篇中,主要介绍的都是金属矿物和成矿作用中形成的金属矿石。非金属矿物和非金属矿石涉及较少。近年来,基于扩大专业面,减少专业门类的社会要求,1998 年教育部公布的专业目录中,已将金属选矿专业和非金属选矿专业合并为“矿物资源工程”专业。为适应专业设置的新形势,这次修订时在基本保留原成书格局的基础上,相应增补了对非金属矿物和非金属矿石的叙述。以满足培养目标扩大了的专业的需求。

矿物通论,属于教材的基础知识篇。它分列 5 章,相应介绍了:晶体、晶体外形、矿物晶体化学、矿物的化学成分和矿物的物理性质等。晶体对称和晶体化学性质是所有这些知识的源头和出发点,故而在本书第 2 版中,重点加强了对“晶体”的阐述,特别是对其中的“晶体的点阵”和“晶体结构基本特征”方面做了更为突出的补充。

此外,为了更好地落实“少而精”的编写原则,这次修订时对原书中理性含量不高的图片、表格和资料性文字,做了比较大幅度的删减,如对“矿物标型”、“47 种单型”等内容的处理,即属于这方面的体现。

东北大学周乐光担任本书主编并撰写绪论,北京科技大学李建平编写第 1、2 章,东北大学杨洪英编写第 3、4 章和矿物各论中 1~48 号矿物(6、7、8 章),武汉工业大学毕晓平编写第 5 章和矿物各论中 49~109 号矿物(9、10 章),昆明理工大学宋焕斌编写第 11、12、13 章,南方冶金学院钟盛文编写第 14、15 章。

编者水平所限,书中不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2002 年 1 月

目 录

绪论	(1)
----	-----

I 矿物通论

1 晶体	
1.1 晶体及其基本性质	(3)
1.2 晶体内部构造	(6)
1.3 晶体对称	(14)
小结	(28)
思考题	(28)
2 晶体外形	(30)
2.1 晶体形态	(30)
2.2 晶体生长	(41)
2.3 晶体定向和晶面符号	(44)
小结	(49)
思考题	(50)
3 矿物的晶体化学	(51)
3.1 元素的离子类型	(51)
3.2 原子和离子半径	(52)
3.3 球体的最紧密堆积	(56)
3.4 配位数和配位多面体	(59)
3.5 矿物中的键型与晶体类型	(61)
3.6 晶体场理论	(65)
3.7 类质同象	(70)
3.8 有序-无序结构,同质多象与多型	(73)
小结	(78)
思考题	(79)
4 矿物的化学成分	(80)
4.1 矿物的化学成分类型	(80)
4.2 胶体矿物	(80)
4.3 矿物中的水	(82)
4.4 矿物的化学式	(84)
4.5 地壳的化学成分及元素的地球化学特征	(86)
小结	(89)
思考题	(90)
5 矿物的物理性质	(91)
5.1 矿物的光学性质	(91)

5.2 矿物的力学性质 (96)

5.3 矿物的其他物理性质 (104)

小结 (107)

思考题 (108)

II 矿物各论

矿物的分类 (109)

矿物的命名 (111)

6 自然元素矿物大类 (112)

6.1 概述 (112)

6.2 分述 (113)

7 硫化物及其类似化合物矿物大类 (119)

7.1 概述 (119)

7.2 分述 (120)

7.3 复硫化物与硫盐 (130)

8 氧化物和氢氧化物矿物大类 (134)

8.1 概述 (134)

8.2 分述 (135)

9 含氧盐矿物大类 (156)

9.1 硅酸盐矿物 (156)

9.2 硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硫酸盐矿物 (185)

9.3 碳酸盐矿物 (191)

10 卤化物矿物大类 (199)

10.1 概述 (199)

10.2 分述 (199)

III 矿 石

11 总论 (203)

11.1 地球概述 (203)

11.2 成岩、成矿作用概论 (206)

11.3 岩石的类型 (207)

11.4 矿石及其相关概念 (210)

11.5 矿体和矿床 (214)

小结 (217)

思考题 (217)

12 岩浆成矿作用、伟晶岩成矿作用及其矿石 (218)

12.1 岩浆成矿作用及其矿石 (218)

12.2 伟晶岩成矿作用及其矿石 (222)

小结 (228)

思考题 (228)

13 气化-热液成矿作用及其矿石	(229)
13.1 概述	(229)
13.2 接触交代成矿作用及其矿石	(237)
13.3 热液成矿作用及其矿石	(241)
小结	(247)
思考题	(247)
14 外生成矿作用及其矿石	(249)
14.1 概述	(249)
14.2 风化成矿作用及其矿石	(250)
14.3 沉积成矿作用及其矿石	(255)
小结	(260)
思考题	(261)
15 变质成矿作用及其矿石	(262)
15.1 概述	(262)
15.2 接触变质成矿作用及其矿石	(264)
15.3 区域变质成矿作用及其矿石	(266)
15.4 混合岩化成矿作用及其矿石	(268)
小结	(270)
思考题	(270)
参考文献	(271)

绪 论

矿石是选矿加工的惟一对象。选矿的中心任务,是根据矿石中各矿物间的物理和物理化学性质上的差异,采用不同方法使有用矿物和脉石分离,除掉有害杂质,并把共生的有用矿物相互分离成单独的精矿。因此对矿石的正确认识和理解,就成为从事选矿研究首先必须解决的最重要问题之一。

众所周知,矿石是由矿物组成的天然集合体,呈现出的所有特征,尤其是它的分选性质,取决于其矿物组成状况。因此,对矿石的正确认识与理解,集中一点就在于对矿物有关方面的全面掌握和深刻分析。

矿物是自然界分布最为广泛的物质之一。由它组成了地球的最外部圈层。在种类、成因、结构、成分、鉴定或其他任何一方面,都是非常复杂的。围绕着矿物自身特征的多样性,近百年来建立了一系列的独立分支学科。在短时间内要想穷尽所有这一切,显然是做不到的。

“矿石学基础”是选矿本科教学的一门专业技术基础课。它为后续的专业教学及学生毕业后的工作,提供加工原料方面的总体说明和知识准备。因此,在教材内容编排上,主要是针对影响矿石分选性质的那部分矿物特征展开。通过对本门课程的学习,培养学生下面三个方面的能力。一是能正确地判读和运用地质文献中与矿石有关的文字说明与论述;其二是要对矿石组成的基本单元——矿物,从几何对称规律、晶体化学特征、结晶习性到各项物理性质,具有理性和感性两方面的坚实基础;再一点,就是对地壳中各种矿物的共生组合、结构构造及金属分布等规律有比较全面的认识。在基本技能方面,则要培养学生掌握矿物肉眼鉴定方法,使他们对工业生产中经济价值较高的常见矿物,具有较强的识别能力。

上述各点归纳起来,问题的核心和实质在于矿物。因此对矿物从晶体结构,到宏观性质及其成因的研究和分析,就成为本门课程的中心任务。

矿物是地壳中各种地质作用的产物。是地壳中自然元素所形成的自然单质和化合物。在地壳中矿物的分布是很广泛的。如海水中的盐,砂中的金,湖中水和冰,花岗岩中的石英、长石和云母以及通过冶炼提取 Fe、Cu、Pb、Zn 的磁铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等都是矿物。

在实验室条件下,人工合成的与自然矿物性质相同或相似的化合物,则称为“人造矿物”或“合成矿物”。如人造金刚石、人造水晶等。陨石、月岩来自其他天体,其中的有关物质称为“陨石矿物”、“月岩矿物”或统称为“宇宙矿物”。以此与地壳中的矿物相区别。地壳中的矿物是我们研究的主要对象。至于“人造矿物”和“宇宙矿物”等则是矿物学研究的新领域。

在地壳演化过程中,由各种地质作用形成的矿物是多种多样的。目前已发现的矿物总数约 3000 余种。其中绝大多数呈固态(如磁铁矿、黄铜矿、石英、食盐等),少数呈液态(如自然汞、石油等)和气态(如火山喷发中的二氧化碳和水蒸气等),也有呈胶态的(如蛋白石等)。

一般说来,矿物都具有一定的化学成分和内部构造(特别是结晶物质),从而具有一定的形态、物理和化学性质。但是任何一种矿物都只在一定的地质条件下才是相对稳定的,当外

界条件改变至一定程度时,原有的矿物就要发生变化,同时生成新矿物。例如黄铁矿 FeS_2 , 在缺氧的还原条件下,可以保持稳定;如果暴露在地表,受到氧化作用,也就是说,与空气和水接触,就要发生变化,被分解形成与氧化环境相适应的另一种矿物——褐铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。

矿物是地壳中岩石和矿石的组成单位,是可以独立区分出来加以研究的自然物体。岩石和矿石都是由矿物所组成。例如花岗岩是由长石、石英和云母组成;铅锌矿石是由方铅矿和闪锌矿组成。同时组成岩石或矿石的矿物,它们在空间上、时间上的集合是有一定规律的。这决定于矿物的成分与结构,同时与形成时的地质条件密切相关。

综上所述,可见地壳中的矿物是在各种地质作用中发生和发展着的,在一定的地质和物理化学条件下处于相对稳定的自然元素的单质和它们的化合物。它们是岩石和矿石的基本组成单元,是成分、结构比较均一,从而具有一定的形态、物理性质和化学性质,并呈各种物态出现的自然物体。

基于对矿石、矿物及本门课程地位与作用的认识,在内容上,矿石学基础主要由以下三部分组成。

第一部分矿物通论,这是教材的基本理论篇。全书所用基本理论的主要方面都由它作出说明。它基于物质质点组成的“格子”、“有序”,对矿物的晶体对称形态,受场力作用时的物理表象以及化学性质等方面,进行系统、全面的理论阐述。

第二部分矿物各论,属于教材的基本知识和基本技能篇。它按照晶体化学分类原则,逐个介绍了自然界 109 种主要有用和脉石矿物。通过对其中 50~60 种矿物的实际观察,使学生掌握在手标本上识别矿物的基本技能。同时学生利用积累的基本经验,能比较顺利地正确识别下列矿物:磁铁矿、赤铁矿、辉钼矿、辉铋矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、褐铁矿、斑铜矿、石英、斜长石、正长石、方解石、石榴石、角闪石、辉石、绿泥石、云母、萤石、绿帘石、石棉、蛇纹石等。

第三部分矿石,从“矿物共生组合”的角度,完成对“矿石”一系列基本知识的介绍。它按地质作用的纵向关系,阐述不同地质作用过程可能形成的矿石类型(主要以矿石中的矿物类别和矿物间的空间结合关系为标志)。

“矿石学基础”一方面是为专业教学服务,另一方面广博的理、化基础又是学好这门课的必要条件。此外它还是门实践性很强的学科。在学习中必须坚持理论和实践的统一。要善于在自己的实践中检验书本上的理论,不断总结经验,争取有所发现,有所前进。

I 矿物通论

1 晶 体

1.1 晶体及其基本性质

1.1.1 晶体概念

自然界的矿物基本都是天然产出的晶体。而人类对晶体的认识,也正是从对矿物晶体的认识开始的。远古时期人类在采矿活动中,看到了许多无色透明石英的天然规则几何多面体(图 1-1),认为它们是冻结时间极长而变为石头的冰块,故称之为“水晶”。后来人们又陆续发现了其他一些天然长成的规则几何多面体,如立方体的方铅矿、黄铁矿、八面体的磁铁矿、菱形十二面体的石榴石等。于是由“水晶”转化而来的“晶体”一词便被用来泛指一切具有规则几何多面体外形的天然固体。

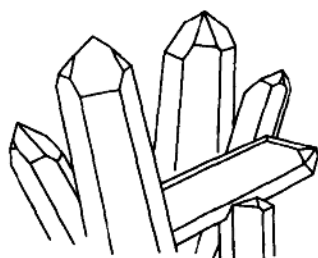


图 1-1 呈几何多面体
外形的 α -石英

但许多事实表明,仅从有无规则的几何外形来区分是否是晶体是不恰当的。例如,具有立方体外形的石盐(NaCl)颗粒和不具有规则外形的石盐颗粒,除外形外,两者所有的性质都相同。如果把一个不具规则外形的石盐颗粒放在 NaCl 的过饱和溶液中,让它自由生长时,结果它也能长成立方体的规则外形。这说明矿物晶体本身就具有自发形成规则几何多面体外形的能力。所以规则的几何多面体形态并不是晶体的本质,而只是晶体在一定条件下的一种外在表现。晶体的本质必须从它的内部去寻找。

近代用 X 射线分析的方法,揭示出了大量晶体的内部结构。现已证明:一切晶体不论其外形如何,它们的内部质点(原子、离子或分子)总是作完全有规律的排列,这种规律主要表现为质点的周期重复。例如在石盐晶体中,就可以明显地看出这种规律性。图 1-2 是石盐的晶体结构图。图 1-2(b)是在其中割取的一个能代表整个晶体构造规律的最小单位(晶胞),并放大了约 3×10^7 倍(实际上在 1mm^3 的石盐晶体内就包含了大约 7×10^{17} 个这样的小单位)。其中大球代表氯离子,小球代表钠离子。由图可以看出,这些离子在空间的不同方向上各自都是按着一定的间隔重复出现。例如,沿立方体 3 个棱方向, Na^+ 和 Cl^- 都是每隔 0.5628nm 重复一次;沿面对角线方向,则又都是每隔 0.3978nm 重复出现一次。其他方向,情况也都类似,只是各自重复排列的间隔不同而已。实践证明,不论外部形态是否规则,所有石盐的质点都是按这种立方格子状排列的。石盐所以成为立方体的规则外形,正是这

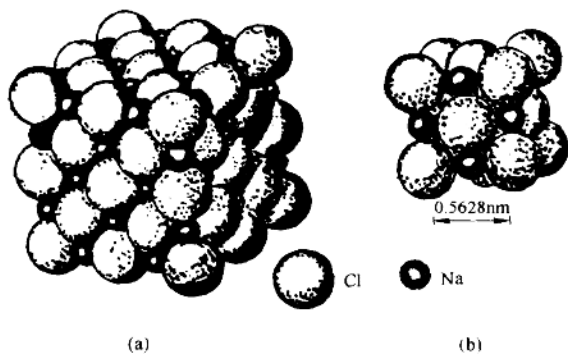


图 1-2 食盐的晶体结构
(a)晶体结构;(b)晶胞

种质点规则排列制约的结果。

因此,晶体的定义应该是:晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。

有了对晶体的这种认识,可以毫不夸张地说,人类即是生活在“晶体的世界”之中,自然界的绝大多数矿物都是晶体。人们日常生活中所用的金属制品、陶瓷制品以及人们吃的糖、盐、部分化学药品等,也都是由晶体所组成。晶体可以很大,世界上最大的云母晶体可达 7m^2 ,晶体也可以很小,小到只有用显微镜,甚至用 X

射线才能辨别出它的存在。前者称为显晶质,后者称为隐晶质。

与晶体相反,非晶体是一种内部质点在三维空间不呈周期性重复排列的固态物质,这是它与晶体的本质区别。从内部构造来看,非晶体中质点的分布颇类似于液体。所以严格地讲,非晶体只能称之为呈凝固态的过冷却液体,而不能称为固体,只有晶体才是真正的固体。

非晶体的分布远不如晶体那么广泛。在矿物中只有琥珀、火山玻璃和一些玻璃化的放射性矿物(如褐钨铀矿、褐帘石等)属于非晶体;其他领域也只有玻璃、塑料、树脂、沥青等少数种类的物质属于非晶体。

晶体与非晶体在一定的条件下可以相互转化。晶体具有一定的稳定性,但由于温度、压力及其他因素的变化,可使内部质点的规则排列遭到破坏而向非晶体转化,这种现象称为非晶化或玻璃化。例如,一些含放射性元素的矿物,由于放射性元素在蜕变过程中所放出的核能破坏了晶体的内部构造,从而转变为非晶质矿物。

反之,非晶质在一定的温度、压力作用下,其内部质点经过缓慢的扩散、调整,也可逐渐趋向于呈规则排列,即由非晶体转变成晶体,这种现象称为晶化或脱玻化。例如,由岩浆迅速冷凝而成的火山玻璃,先是变成一些细小的珠球,毛发或羽毛状的雏晶,最后演变为真正的晶体;再如蛋白石转化为石英,褐铁矿转化为针铁矿等,都是晶化的结果。

还应指出的是,自然界还存在一种介于晶体与非晶体之间的物质——准晶体,它是 20 世纪后半叶才发现的一种固体结构形态。准晶体是物质的一种介稳态。当物质生成时的自然界或人工合成环境快速冷凝时,则有可能产生一种固体结构形态。它是一种内部结构由多级呈自相似的配位多面体在三维空间作长程定向有序分布的固体。它可以具有晶体不可能有的五次或高于六次的对称轴。图 1-3 是二维平面内由三级自相似的五角星构成的定向有序分布。它可以无限地重复扩展。每一级大五角星均具有与小一级五角星同样的性

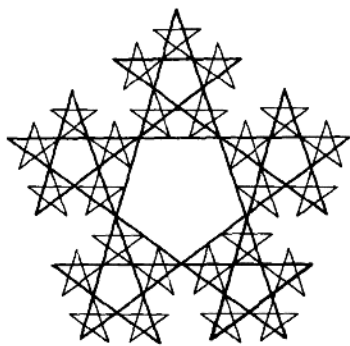


图 1-3 二维平面内由三级自相似五角星构成的定向有序分布

质和空间取向。准晶体具有与此极为类似的结构特征。不同之处,只是其组成单元不是二维性质的五角星,而是三维立体的配位多面体。准晶体与非晶体的差别在于,它的组成质点在三维空间呈周期性重复排列;而它与晶体之间差别则是,组成质点的结构单元不能平移重复。准晶体中不存在晶胞,结构中的原子排列遵循二十面体原理和黄金中值原理。它能对X射线产生分立的衍射点和衍射图像。目前已知的准晶体都是微米级大小的人工合成物质,自然界中尚未发现有它的存在。

1.1.2 晶体的基本性质

晶体的基本性质,是指一切晶体所共有并能以此为据和其他状态的物体相区别的性质。晶体的各项基本性质,都是由其内部构造所决定的,它主要有以下几个方面:自限性、均一性、异向性、对称性、最小内能与稳定性、定熔性等。

1.1.2.1 自限性

晶体在适当的条件下,可以自发地形成封闭的几何多面体的性质,称为自限性。例如石盐晶体,在理想的条件下,总是生长成规则的立方体形状。晶体外部形态的这一特征,是内部质点规则排列在外形上的直接反映。

应当指出的是,实际晶体并不总都是表现为规则的几何多面体外形。这是由于生长时受到外界条件限制的结果。但只要条件允许,晶体最终总会长成规则的几何多面体。

1.1.2.2 均一性

在通常的物理光学观测条件下,晶体上的任一部位具有和整个晶体完全相同的性质。晶体呈现出的这种均一性,来源于其组成质点的周期性排列,即晶体的每一个别部位,保有和整个晶体完全相同的质点组成与排列方式。故由此所决定的相对密度、密度、光性、介电系数、导热等物理性质,均都各自呈现出相同的一致性。正因为如此,所以只有当观测部位超出某一尺度(晶胞)范围时,晶体才会表现出物理性质上的均一性。而非晶体则与它不同,玻璃等具有的均一性,是其组成质点空间无序分布的结果,故其均一性的存在和观测范围的大小无关。

1.1.2.3 异向性

晶体结构中不同方向上的质点种类和排列方式不同,从而导致晶体的各种物理与化学性质随方向不同而异,此即为晶体的异向性。如矿物蓝晶石(二硬石)的硬度,在不同方向上的差异就甚为明显(图1-4)。平行于晶体延长方向可用小刀刻动($H = 4.0 \sim 4.5$);而垂直于晶体延长方向则不能为小刀刻动($H = 6 \sim 7$)。又如云母、方解石等矿物晶体,受外力作用后,就极易在某些方向上裂开成光滑的平面。此外,在矿物晶体的力学、光学、热学、电学等性质中,也都呈现出程度不同的异向性。

1.1.2.4 对称性

具有规则几何多面体外形的晶体,其上常能见到许多相同的晶面、晶棱和角顶;而相同晶面上还常有方向,形状一样的花纹。此外,在晶体的某些不同方向上,还能观测到一模一样的物理性质。晶体上这些等同部分的存在及它们间的规律重复,即称之为晶体的对称性。

对称性是晶体最重要的基本性质,是其内部质点周期性重复排列的

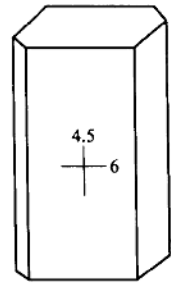


图1-4 蓝晶石晶体硬度的异向性

本质体现。矿物晶体的生长和再加工,利用时的种种特征,均与这一性质有关。因此,在后面有关章节中将要作出专门介绍。

1.1.2.5 最小内能与稳定性

在相同的热力学条件下,晶体与同种物质的非晶质体、液体、气体相比较,其内能最小。所谓内能包括质点的动能与势能。其中动能随所处的温度、压力条件而变化,可供直接比较的是质点间的势能,而势能取决于质点间的距离与排列。我们已经知道,晶体的内部质点是作有规律排列的,这种规律排列使质点间的引力与斥力达到平衡,因而其势能最小,从而也就具有最小的内能。这点从物质结晶时发生放热反应,破坏晶体结晶状态时发生吸热反应的事实也可以得到证明。

由于晶体具有最小内能,所以结晶状态是物质的一个相对稳定状态,这就是晶体的稳定性。晶体只有在得到外来能量时,才能破坏其稳定性,使之向非晶质体转化。非晶质体比晶体具有较多的内能,所以非晶质体是不稳定的,有自发地转变为晶体的必然趋势。如玻璃经过若干年后会产生一些细小晶体,而构成白色的羽毛状花纹就是其中一例。

晶体的稳定性是晶体具有最小内能性的必然结果。

1.1.2.6 定熔性

晶体在受热熔解时,具有固定熔点的性质称为定熔性。这种性质可以用晶体在熔解时的加热曲线来加以说明。如图 1-5 所示,当对晶体加热时,开始阶段温度是随着时间的增长逐渐上升,当达到某一温度时,晶体出现熔解,而温度的上升却停止了。此时所增加的热量,被用于破坏晶体的晶格。直到晶体完全熔解,温度才又继续上升。晶体在加热过程中,停顿阶段的温度称为晶体的熔点。

非晶质体的加热曲线与晶体完全不同。表现在整个加热过程中,温度始终是逐渐升高的,没有明显的停顿阶段,直到完全熔化,如图 1-6 所示。如将玻璃加热时,它首先变软,逐渐变为黏稠的熔体,最后变为真正的液体。在这一过程中没有温度的停顿,其加热曲线是一条光滑的曲线,没有固定的熔点。

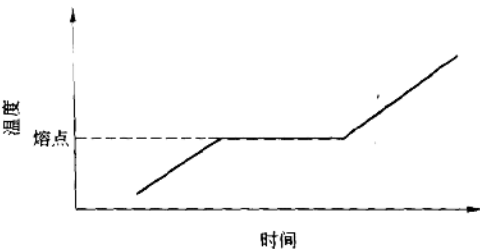


图 1-5 晶体的加热曲线

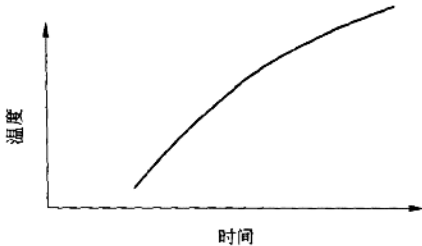


图 1-6 非晶质体的加热曲线

1.2 晶体内部构造

1.2.1 结构基元、结点、点阵

晶体内部质点在三维空间呈周期性重复排列。当一质点作周期性重复时,其周围与该

质点不同的邻近质点也应作同样的周期重复,由此它们共同组成了晶体结构中的一个重复单位。这种重复单位通常称之为所在晶体的结构基元。它能以平移的方式周期重复地出现在空间任一方向上。所有结构基元的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同。它可以是原子、离子、离子团或分子;质点数可以是一个,多个,甚至上百个。自然元素晶体的结构基元比较简单,氧化物、硫化物就要复杂些,天然矿物中氧盐类比较复杂。所有晶体中有机晶体是最复杂的。

为了描绘结构基元排列的周期性,通常是将每个结构基元抽象成一个相应的几何点,由它来反映结构基元在晶体中的周期重复方式。图 1-7 中的空圆圈代表了几种一维周期排列的晶体结构实例。其中图 1-7(a)为在直线上等间距排列的原子。单质晶体中的原子常按这种方式排列。如自然铜中的原子就是如此。这类结构中一个原子组成一个结构基元。图 1-7(b)为石墨分子中某个方向上的碳原子排列,这是每两个碳原子组成一个结构基元。图 1-7(c)为自然硒晶体中链状硒分子的螺旋状周期排列,每 3 个硒原子组成一个结构基元。图 1-7(d)表示的是石盐晶体中晶棱方向上的原子排列。结构基元由相邻的一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成。

图 1-7 中的黑圆点,代表结构基元抽象成的几何点。它可以是结构基元中的某个原子中心点或某个键的中心点,也可以是其他任意指定点,最终结果都是一样的排列方式。一个黑圆点代表一个结构基元。如此抽象出来的几何点称作结点或阵点。

由于晶体内部质点在三维空间周期重复排列,故对应于每种晶体结构,必定是有一系列在三维空间周期排布的几何点,这些几何点的总称为点阵。它有一维直线点阵(图 1-7),二维平面点阵和三维空间点阵之分。

图 1-8 表示了几种二维周期排列的结构和它们的点阵。图 1-8(a)为石盐晶体内部一个截面上的原子排列。它的结构基元范围为图中虚线正方形标示的区域。由于虚线平面正方形角顶处的原子,是由 4 个正方形的结构基元共用,故每个原子只有 $1/4$ 属于虚线范围内的结构基元,故一个结构基元中只含有一个 Na^+ 和一个 Cl^- 。图 1-8(b)为等大原子紧密堆积中的一个层面。菱形虚线圈定的范围为一个结构基元。此处一个原子为一个结构基元。图 1-8(c)为石墨晶体一个层面上的碳原子排列。由于相邻两碳原子以不同的取向与其外围的碳原子相作用,故而此处的结构基元包含有两个碳原子(用菱形虚线标出)。结点可以取在结构基元的任意位置,为便于审视,图 1-8 中将结点标示于实线六边形的中央。

图 1-9 是金刚石(a)与石盐(b)的三维结构与空间点阵。在图 1-9(a)中,两个相邻最近的(0.154nm)碳原子(分别用大小不同的圆圈表示)组成了一个结构基元。当取角顶和面上的原子作结点时,虚线立方体内的 4 个原子就不能取作结点。因为它们分别是取向不

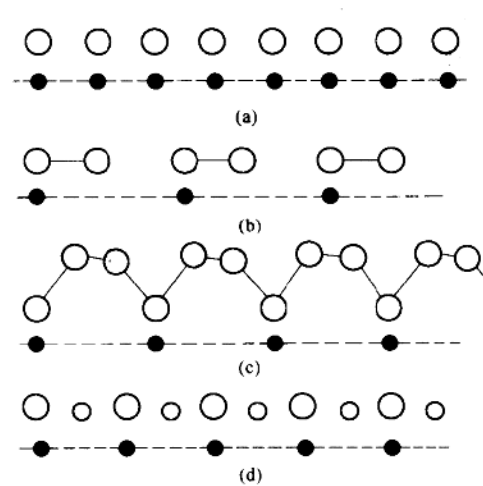


图 1-7 一维周期排列的结构及点阵
(图中黑点代表阵点——结点)

同的两种结构基元中心。图 1-9(b)表示的石盐结构中,是由一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成了一个结构基元。

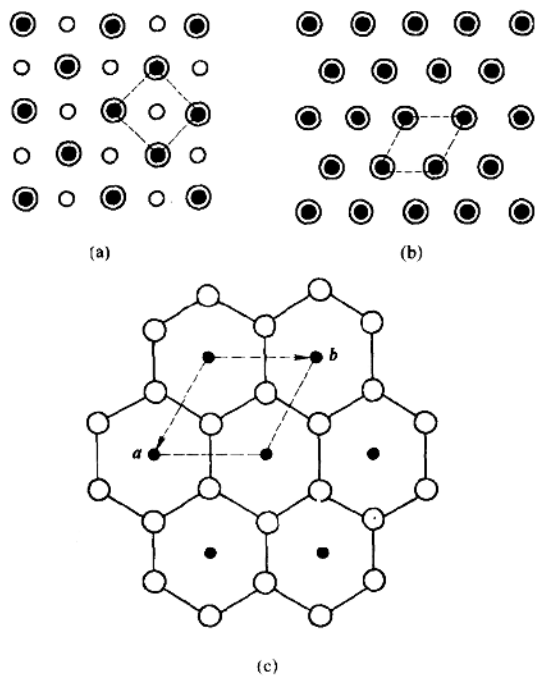


图 1-8 二维周期排列的结构及点阵
(图中黑点代表阵点)

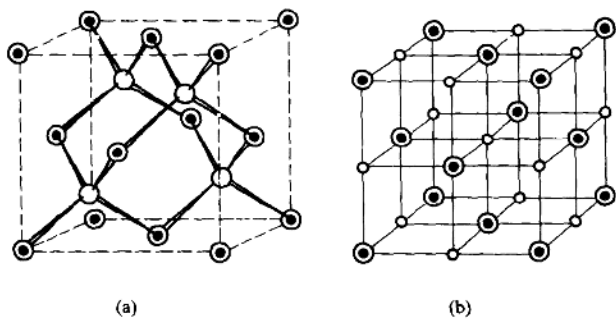


图 1-9 三维周期排列的结构及点阵(图中的黑点表示阵点)

1.2.2 行列、面网、空间格子

一个空间点阵,如果用同一方向的平行直线束把直线阵点穿连起来,就构成了一个行列(图 1-10)。显然,任意两个结点就可决定一个行列。每一行列各自均有一个最小重复周

期,它等于行列上两个相邻结点间的距离,称为结点间距。在一个空间点阵中,可以有无穷多不同方向的行列,但相互平行的行列,其结点间距必定相等;不平行的行列,通常结点间距不相等。

由二组不同方向的平行直线束穿连起来的平面阵点构成一个面网(图 1-11)。显然,由任意两个相交的适当行列就可决定一个面网。在一个空间点阵中,可以有无穷多不同方向的面网,但相互平行的面网,其单位面积内的结点数——面网密度必定相等,且任两相邻面网间的垂直距离——面网间距也必定相等,不相平行的面网,一般说来它们的面网密度和面网间距都不相等,且面网密度大的面网其面网间距亦大,反之,密度小间距亦小。

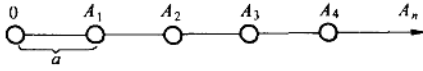


图 1-10 行列

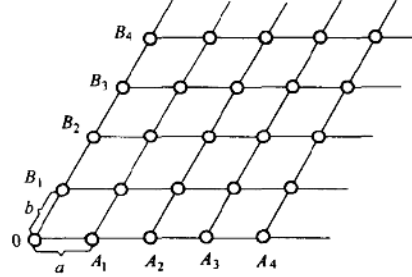


图 1-11 面网

连接分布在三维空间内的空间阵点就构成了空间格子(图 1-12)。显然,由 3 个不共面的适当行列就可以决定一个空间格子。此时,空间格子本身将被这三组相交行列划分成一系列平行叠置的平行六面体,结点就分布在它们的角顶上。

必须强调指出:结点只是几何点,它并不等于实在的质点;空间格子也只是一个几何图形,它并不等于晶体内部含有实际质点的晶体结构。但结构中质点在空间排列的规律性,则可由空间格子中结点在空间分布的规律性予以表征。晶体结构与晶体点阵是两个不同的概念,晶体结构可示意为

$$\text{点阵} + \text{结构基元} = \text{晶体结构}$$

下面以氯化铯的晶体结构为例,说明空间格子(空间点阵)的导出过程。

如图 1-13(a)所示,双圈和黑点分别表示 Cl^- 和 Cs^+ 离子的中心。如前所述,结构中的每一个小立方体为一个结构基元(8 个 Cl^- 离子环绕一个 Cs^+ 离子),它包括一个 Cl^- 离子和一个 Cs^+ 离子。首先在其结构基元中任意选择一个几何点,这个点取在 Cl^- 离子中心或 Cs^+ 离子中心,或者取它们之间的任意一点都可以,然后按相同原则将结构中所有这样的点都找出来。这样的每一个点,都应该是在晶体结构中占据相同位置,且具有相同环境的等同点。在氯化铯的晶体结构中,若原始点选在 Cl^- 离子的中心,则相当点的分布如图 1-13(b),显

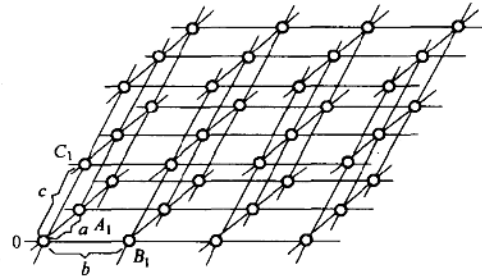


图 1-12 空间格子

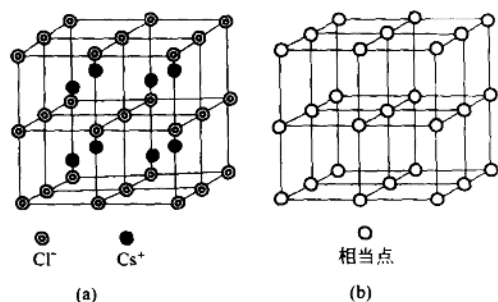


图 1-13 氯化铯的晶体结构(a)与空间格子(b)

然,如果把原始点选在 Cs^+ 离子中心或其他任何地方,那么找出的相当点的分布也同样,如图 1-13(b)所示。由此可见,相当点的分布可以体现出晶体结构中所有质点的重复规律,相当点在三维空间作格子状排列,故也称为空间格子。由于质点在三维空间的排列是无限的,显然等同点的排列也是无限的,由等同点构成的空间格子必定也是无限的。

由此不难看出,不论开始时的几何点选在结构基元的什么位置,对于同一晶体结构来说,所得等同点在空间的分布,必定相同;但对于不同的晶体结构来说,显然又是有区别的。

1.2.3 空间格子类型与晶胞

1.2.3.1 单位平行六面体

由不在同一平面的三组平行直线束穿联起来的空间点阵,形成了晶体结构中的空间格子。它系由无数相互平行叠置的平行六面体所组成。空间格子中三组相交行列便是这些平行六面体的棱,当然它们也就组成了描绘空间格子特征的坐标系。

基于结点的空间性质(结点的大小与间距相对于晶体尺度而言,都可视为无穷小),可以认为一个晶体的空间点阵中,会有无穷多不同联结方向的行列,所以同一空间点阵可以有无穷多种划分平行六面体的方式。然而,由晶体结构抽象出来的空间点阵,在对称性上,一方面它应该按其结晶多面体的点群重复自己(因结晶多面体的对称来自于点阵的对称);同时它还应该可以通过平移的方式重复自己(即在相对无穷大的晶体空间中,结点平移并不改变空间点阵的状态。点阵具有的全部平移对称要素,即是它的平移群)。为使选取的平行六面体,在表征晶体结构内部质点排列的周期性上,是惟一而单值的,它应该符合以下的原则要求:

第一,所选平行六面体的对称性,应与所在空间点阵固有的最高点群和最高平移群相一致(因为当晶体结构简化为空间点阵时,结构基元中各类质点不同排列方式导致的对称性下降已被消除);

第二,在满足第一条准则的基础上,所选平行六面体的三边要尽可能相交成直角(正交性);

第三,在满足上述两条准则的基础上,所选平行六面体的边长要尽可能短,体积要尽可能的小。

按上述原则选定的平行六面体,即成为代表点阵对称性的基本单元,在由它沿其 3 个边的方向反复平移构成的空间格子中,它是惟一具有充分代表性的最小单位,故而将其称为空间格子的单位平行六面体。它的大小和形状由其三根交棱的长短与相互间的夹角决定。图 1-14 中的 a_0 、 b_0 、 c_0

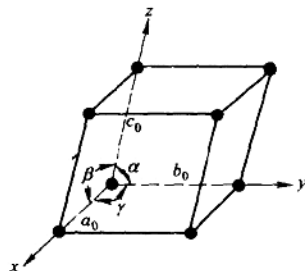


图 1-14 平行六面体(晶胞)

和 α 、 β 、 γ 即是表征其大小与形状的参数,称为格子参数或点阵参数。反映并代表了晶体结构对称性的空间格子,即是由这样的单位平行六面体以共面的形式相互平行无间隙地叠置而成。

1.2.3.2 布拉维空间格子

按照三条准则选取单位平行六面体,如果在第一条准则中只满足其中的最高点群要求时,那么晶体的空间点阵中,则只可能划分出 7 种类型的单位平行六面体(图 1-15),它们都是些由 8 个角顶阵点联结起来的平行六面体,六面体的面上或体中均没有阵点(结点)存在。它们分属于 7 个晶系,并具有所在晶系的最高点群。在格子类型命名中,通常称之为原始格子。各晶系中原始格子的点阵参数和有关特征如下:

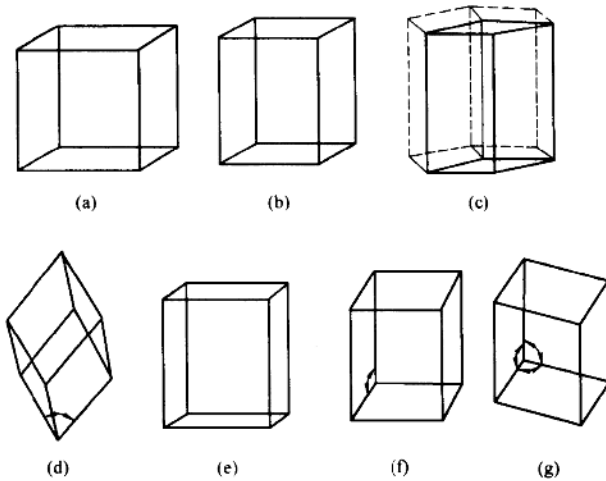


图 1-15 各晶系平行六面体形状

(1)立方格子,属等轴晶系。立方体状如图 1-15(a)所示。

参数特征: $a_0 = b_0 = c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

(2)四方格子,属四方晶系。单位平行六面体为一横截面呈正方形的四方柱,如图 1-15(b)所示。

参数特征: $a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

(3)六方格子,属六方晶系。单位平行六面体为底面呈菱形的柱体,底面上两根交棱的夹角分别为 120° 和 60° (图 1-15(c)的实线部分)。单独一个这样的平行六面体,不具有六方晶系的对称特点,因此必须把 3 个菱形柱体合并成横断面为正六边形的六方柱体。但是,合并后的六方柱又不符合选择原则(非平行六面体),因此仍以菱形柱体作为单位平行六面体。

参数特征: $a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ 。

(4)菱面体格子,属三方晶系。单位平行六面体相当于立方格子沿着某一对角线方向拉长或压扁而成。每一个面都成菱形,如图 1-15(d)所示,并规定对角线的拉长或压扁方向为直立位置。

参数特征: $a_0 = b_0 = c_0, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 。